IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s):

SHINAGAWA, Tsutomu et al.

Application No.:

Group:

Filed:

February 13, 2002

Examiner:

For:

PHOTOMASK BLANK, PHOTOMASK AND METHOD OF MANUFACTURE

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents Box Patent Application Washington, D.C. 20231 February 13, 2002 0171-0819P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

Country

Application No.

Filed

JAPAN

2001-035783

02/13/01

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

GERALD M. MURPHY, JR.

Reg. No. 28,977

P. 0. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment (703) 205-8000 /cqc BSUB103-205-8000 SHINASQUARET NI. DITI-0819P 日本国特許庁長613,2002 JAPAN PATENT OFFICE 1031

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月13日

出 願 番 号 Application Number:

特願2001-035783

出 願 人 Applicant(s):

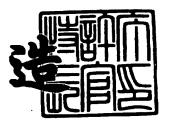
信越化学工業株式会社、

10/073415 10/073415 02/13/02

2001年 8月24日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





特2001-035783

【書類名】

特許願

【整理番号】

13015

【提出日】

平成13年 2月13日

【あて先】

特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】

G03F 01/08

H01L 21/30

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工

業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】

品川 勉

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工

業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】

丸山 保

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工

業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】

金子 英雄

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工

業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】

小島 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工

業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】

稲月 判臣

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工

業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】

岡崎 智

【特許出願人】

【識別番号】

000002060

【氏名又は名称】

信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】

小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】

100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】

西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトマスクブランク、フォトマスク及びこれらの製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透光性基板上に少なくとも一層のクロム系遮光膜と少なくとも一層のクロム系反射防止膜とを有するフォトマスクブランクにおいて、前記遮光膜及び反射防止膜が酸素、窒素、炭素を含むクロム系膜から形成されており、かつ炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かって段階的に又は連続的に低下させてなることを特徴とするフォトマスクブランク。

【請求項2】 上記クロム系遮光膜又は上記クロム系反射防止膜がクロム酸化窒化炭化物である請求項1に記載のフォトマスクブランク。

【請求項3】 請求項1又は2記載のフォトマスクブランクをリソグラフィ 法によりパターン形成してなることを特徴とするフォトマスク。

【請求項4】 透光性基板上に少なくとも一層のクロム系遮光膜と少なくとも一層のクロム系反射防止膜とを有するフォトマスクブランクの製造方法において、前記遮光膜及び反射防止膜を、ターゲットとしてクロム又は酸素、窒素、炭素の少なくとも1種を含むクロムを用いると共に、少なくとも二酸化炭素ガスと窒素含有ガスと不活性ガスとを含むスパッタリングガスを用いて反応性スパッタリングを行って、かつ炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かって段階的又は連続的に低下させるように形成することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項5】 上記クロム系遮光膜又は上記クロム系反射防止膜がクロム酸化窒化炭化物である請求項4に記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項6】 上記クロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜のクロム酸化窒化炭化物中の炭素の含有量を制御する手段として、スパッタリングガス中の二酸化炭素ガスの比率を変化させるようにした請求項4又は5記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項7】 請求項4乃至6のいずれか1項に記載の方法により製造されたフォトマスクブランクに対してリソグラフィ法によりパターニングを行うことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路及び高密度集積回路などの製造工程において使用されるフォトマスクブランク、フォトマスク及びこれらの製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

LSI、VLSI等の高密度半導体集積回路やCCD(電荷結合素子)、LCD(液晶表示素子)用のカラーフィルター及び磁気ヘッド等の微細加工には、フォトマスクを使ったフォトリソグラフィー技術が用いられ、このフォトマスクを作製するためにフォトマスクブランクが使用されている。

[0003]

このフォトマスクブランクとしては、通常、石英ガラス等の透光性基板上にクロムからなる遮光膜を設けたものが使用されている。遮光膜の材料としては、一般的にクロム膜が用いられており、また、遮光膜の製造方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法等が用いられている。

[0004]

この場合、遮光膜として用いるクロム膜の表面には光の反射を防止するために CrOを形成すると共に、基板側にも反射防止膜を形成した多層構造のフォトマ スクブランクスがある。

[0005]

ところで、この多層構造膜マスクは、上記のように、ウエハー上へのパターン焼付けに際して露光許容度が広い等の利点がある反面、それ自身、マスクとしての画像形成時に、単層型クロムマスクに比較して、画像品質や耐久性に優れたものを作製し難いという問題点を有している。

[0006]

この問題は、具体的には、その多層構造の遮光膜を周知のリソグラフィ法によ りエッチングしてパターンニングするに際して、クロム系遮光膜及びクロム系反 射防止膜のエッチング速度が異なることに起因し、両層間の断面形状に段差が生 じることになる。

[0007]

一方、エッチング速度が膜の途中で大きく変化するため、膜全体が不均一にエッチングされ易くなり、このため、画像のシャープさが損なわれ、パターン周囲 にひさしを生じる問題がある。

[0008]

これに対し、このような問題点を解決するために、窒素を含むクロム遮光層の窒化度を連続的に変化させるフォトマスクブランクが特公昭62-27386号公報に、炭素を含むクロム遮光層の炭化度を連続的に変化させるフォトマスクブランクが特公昭62-37386号公報に、酸化クロムと窒化クロムの組成比を変化させるフォトマスクブランクが特公昭61-46821号公報にそれぞれ提案されている。また、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物からなる反射防止膜の酸化度を連続的に変化させるフォトマスクブランクが特開平4-9847号公報に提案されている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

このように従来のフォトマスクブランクを材料として、その遮光膜及び反射防止膜を選択的に除去して、遮光膜パターン及び反射防止膜パターンからなる低反射遮光膜パターンを有するフォトマスクを作製すると、サイドエッチング速度の制御は可能であるが、該遮光膜及び反射防止膜を成膜する際、クロムに酸素を添加したり、酸素を含有するクロムを遮光膜の上に形成したり、酸素源として酸素ガスを成膜チャンバーに導入することが行われているが、酸素ガスを酸素源として用いると、透過率、反射率、屈折率などの光学特性が基板面内で不均一になり易いという問題があった。

[0010]

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、遮光膜と反射防止膜とのエッチング速度差に起因する断面形状の悪化を阻止し、かつ膜質の均一な高品質なフォトマスクブランク、フォトマスク及びこれらの製造方法を提供すること

を目的とする。

[0011]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、クロム酸化窒化炭化物を成膜する際、クロム又は酸素、窒素、炭素の少なくとも1種を含むクロムをターゲットに用い、少なくとも二酸化炭素ガスと窒素含有ガスと不活性ガスを含むスパッタガスを用いて反応性スパッタリングを行うことにより、基板内の光学的特性の均一性が向上すると共に、クロム系膜の成膜時にも制御し易く安定的に量産でき、特にクロム酸化窒化炭化物で形成した高品質なクロム系膜が得られ、かつ該クロム酸化窒化炭化物中の炭素原子の濃度を表面から透明基板に向うに従って段階的又は連続的に低くすることにより、エッチング速度を制御でき、従来の問題点を効果的に解決し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

[0012]

すなわち、本発明は、下記のフォトマスクブランク、フォトマスク及びこれらの製造方法を提供する。

請求項1:

透光性基板上に少なくとも一層のクロム系遮光膜と少なくとも一層のクロム系 反射防止膜とを有するフォトマスクブランクにおいて、前記遮光膜及び反射防止 膜が酸素、窒素、炭素を含むクロム系膜から形成されており、かつ炭素の含有量 を表面側から透光性基板に向かって段階的に又は連続的に低下させてなることを 特徴とするフォトマスクブランク。

請求項2:

上記クロム系遮光膜又は上記クロム系反射防止膜がクロム酸化窒化炭化物である請求項1に記載のフォトマスクブランク。

請求項3:

請求項1又は2記載のフォトマスクブランクをリソグラフィ法によりパターン 形成してなることを特徴とするフォトマスク。

請求項4:

透光性基板上に少なくとも一層のクロム系遮光膜と少なくとも一層のクロム系

反射防止膜とを有するフォトマスクブランクの製造方法において、前記遮光膜及び反射防止膜を、ターゲットとしてクロム又は酸素、窒素、炭素の少なくとも1種を含むクロムを用いると共に、少なくとも二酸化炭素ガスと窒素含有ガスと不活性ガスとを含むスパッタリングガスを用いて反応性スパッタリングを行って、かつ炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かって段階的又は連続的に低下させるように形成することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

請求項5:

(

上記クロム系遮光膜又は上記クロム系反射防止膜がクロム酸化窒化炭化物である請求項4に記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項6:

上記クロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜のクロム酸化窒化炭化物中の炭素の含有量を制御する手段として、スパッタリングガス中の二酸化炭素ガスの比率を変化させるようにした請求項4又は5記載のフォトマスクブランクの製造方法

請求項7:

請求項4乃至6のいずれか1項に記載の方法により製造されたフォトマスクブランクに対してリソグラフィ法によりパターニングを行うことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

[0013]

本発明によれば、反応性スパッタリング法でクロム系の酸化膜を透光性基板上に形成する際に、酸素源として二酸化炭素ガスを用いることにより、この二酸化炭素は酸素より反応性が低いが故に、チャンバ内の広範囲に均一にガスが回り込むことができ、成膜されるクロム系膜の膜質が均一になる。更にクロム膜中の炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かうに従って小さくすることにより、パターンの断面形状が透光性基板に対して垂直で段差のないものとなり、更なる半導体集積回路装置における高集積化、微細化に十分対応することができるものである。

[0014]

酸素源として二酸化炭素ガスを用いてスパッタ成膜することにより、基板面内

の光学的特性の不均一性を小さくすることができるのは、以下の理由によると考えられる。即ち、酸素ガス等の反応性ガスを流すと、ガス流入口に近い部分から 順次酸素が取り込まれ、クロム系薄膜の酸化度が高くなる。酸素がターゲットの 外側から供給されている時はターゲットの外側にあたる部分から酸素が消費され て内側に向かうほど酸素濃度が低くなるので、結果としてチャンバーの中心から 外側に行くほど酸化度が高くなり、反射率等の光学的定数に分布が生じるためで ある。

[0015]

これに対し、本発明では、酸素源として反応性の低い二酸化炭素ガスを用いて 反応性スパッタリングを行っているので、二酸化炭酸ガスがプラズマによって活 性化するまでの間は消費されずに均一にチャンバー内に広がりやすくなり、膜の 酸化度の均一性が高くなる。結果として、基板内の光学的特性の分布が飛躍的に 向上すると共に、スパッタリングガスとして不活性ガスと二酸化炭素ガスとを同 時に用いること、及びその混合比を適宜調整することにより膜質を制御すること ができるものである。

[0016]

また、クロム酸化窒化炭化物中の炭素の含有量を表面から透光性基板に向けて 段階的又は連続的に低くすることによって、表面側のエッチング速度は遅く、透 光性基板側はエッチング速度を速くすることが可能となり、パターンの断面形状 が透光性基板に対して垂直で段差のないものとなり、パターン転写精度が飛躍的 に向上する。

[0017]

この場合、炭素含有量の調整は、スパッタリングガスとして用いる不活性ガス と二酸化炭素ガスの混合比を段階的又は連続的に変化させることにより、容易に 行うことができる。

[0018]

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のフォトマスクブランクは、図1に示したように、石英、CaF₂等の 露光光が透過する基板1上に、ターゲットとしてクロム又は酸素、窒素、炭素の 少なくとも1種を含むクロムを用いると共に、少なくとも二酸化炭素ガスと窒素含有ガスと不活性ガスとを含むスパッタガスを用いて反応性スパッタ法により炭素含有量の低いクロム系膜を成膜することにより得られたクロム系遮光膜2、特にクロム酸化窒化炭化物膜(Cronc膜)からなるクロム系膜2を成膜してなるものである。更に、そのクロム系遮光膜2の上に炭素含有量の高いクロム系膜を成膜することにより得られたクロム系反射防止膜3、特にクロム酸化窒化炭化物膜(Cronc膜)からなるクロム系膜3を成膜してなるものである。

[0019]

この場合、下層のクロム系遮光膜において、その組成は、Cr 50~90原子%、特に60~80原子%、C 2~15原子%、特に3~7原子%、O 1 0~30原子%、特に12~20原子%、N 2~20原子%、特に5~15原子%であることが好ましい。一方、上層のクロム系反射防止膜において、その組成は、Cr 20~60原子%、特に35~50原子%、C 5~30原子%、特に6~15原子%、O 20~55原子%、特に25~50原子%、N 5~25原子%、特に10~20原子%であることが好ましい。

[0020]

本発明においては、炭素の含有量が上記遮光膜及び反射防止膜からなる膜構造における表面側から遮光性基板に向けて段階的又は連続的に低下しているものである。その態様としては、遮光膜及び反射防止膜の膜組成がそれぞれ一定で、上層の反射防止膜の炭素含有量が下層の遮光膜の炭素含有量より多い構成(好ましくは、下層の遮光膜の炭素含有量が反射防止膜の炭素含有量に対し3~15原子%、特に3~8原子%低い構成)、或いはこの場合、上層の反射防止膜の最小炭素含有量より下層の遮光膜の最大炭素含有量の方が少ない状態を有し、かつ上層の反射防止膜及び下層の遮光膜のいずれか一方又は双方が、炭素含有量が表面側で多く、基板側で少ない構成とすることができる。

[0021].

本発明のクロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜の成膜方法としては、反応性 スパッタリング法が用いられ、この際のターゲットにはクロムを用いる。この場 合、酸素、窒素、炭素のいずれか、又はこれらを組合せたものをクロムに添加し たターゲットを用いてもよい。

[0022]

本発明において、スパッタリング方式は、直流電源を用いたものでも高周波電源を用いたものでもよく、またマグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。

[0023]

スパッタリングガスの組成は、少なくともアルゴン、クリプトン等の不活性ガスと二酸化炭素ガスと窒素含有ガスとからなる。流量比は使用する装置により異なり、一概に規定できないが、通常、不活性ガス:二酸化炭素ガス=1:0.05~1(モル比)で基板側から順次二酸化炭素ガスの混合比を増加することで膜組成中の炭素含有量を厚さ方法に段階的或いは連続的に変化させることができる。また、不活性ガス及び二酸化炭素ガスに加え、窒素含有ガス(窒素ガス、各種酸化窒化ガス等の窒素供給ガス)を、成膜されるクロム系膜が所望CrONCの組成を持つように、適宜添加する。

[0024]

このようにして得られる本発明のフォトマスクブランクを、リソグラフィ法によりパターン形成することにより、図2に示すようようなCrOCN層の2層のフォトマスクが得られる。この場合、断面形状が透光性基板に対して垂直な精度の高いパターン形成が可能となる。

[0025]

本発明のフォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造する場合には、図3 (A)に示したように、上記のようにして基板11上に炭素濃度の低いCrCON層12を形成し、そのCrCON層12の上に炭素濃度の高いCrCON層13を形成した後、レジスト膜14を形成し、図3 (B)に示したように、レジスト膜14をパターニングし、更に図3 (C)に示すようにCrCON層12及びCrCON層13をドライエッチング又はウェットエッチングした後、図3 (D)に示したように、レジスト膜14を剥離する方法が採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターニング(露光、現像)、ドライエッチング又はウェットエッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によって行うことができる。

[0026]

なお、本発明において、クロム系膜はCrCONの遮光膜の膜面側と透明基板側の両面に反射防止膜としてCrCON膜を形成した3層膜とすることもできる。更に露光波長の位相を変化させる位相シフター膜を組み合わせてもよい。また、透過型マスクだけではなく、反射型マスクにも適応することができる。

[0027]

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記 実施例に制限されるものではない。

[0028]

〔実施例1〕

表面及び裏面を精密研磨した6インチ石英ガラス基板上に金属クロムをターゲットにして、スパッタガスとしてAr 78モル%、 CO_2 5モル%、 N_2 17モル%の混合ガス雰囲気中、放電中のガス圧0. 2 Pa 2 5 0 W、Pa D C スパッタ法にてPa C Pa N Pa D C Pa N Pa D C Pa N Pa S Pa N Pa S Pa

[0029]

得られた最表面のCrCON膜について、光学特性を436nmの波長での反射率をナノメトリクス社製のナノスペックを用い、反射率を5mm間隔でしたところ、下記式で示されるバラツキDは0.032であった。

(max-min) / (max+min) = D

[式中、maxは反射率の測定値の最大値、minは反射率の最小値を示す。] [比較例1]

表面及び裏面を精密研磨した6インチ石英ガラス基板上金属クロムをターゲッ

[0030]

得られた最表面のCrCON膜について、光学特性を436nmの波長での反射率をナノメトリクス社製のナノスペックを用い、反射率を5mm間隔でしたところ0.23であった。

[0031]

【表1】

			実施	例 1			比較	例 1	
		膜	膜組成(原子%)			膜組成(原子%)			
		Cr	C	0	N	Cr	С	0	N.
遮光膜	CrCON	76	3	16	5	75	8	12	5
反射防止膜	CrCON	44	9	34	13	42	5	30	23
450nmでの反射率のパラツキ			0.0)32			0.	23	

[0032]

上記、実施例及び比較例1で成膜したフォトマスクブランクをエッチング処理 し、断面形状を比較観察した結果、基板に近い膜の炭素含有量が小さい方が傾斜 角度が垂直に近く、好ましい形状が得られ、また二酸化炭素ガスを用いた方が断 面形状はなめらかであった。

[0033]

【発明の効果】

本発明によれば、容易にエッチング速度を制御でき、垂直な断面形状を与える フォトマスクブランクを得ることができ、かつ膜質が均一な高品質なフォトマス

特2001-035783

クブランクス及びフォトマスクが得られ、更なる半導体集積回路の微細化、高集 積化に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施例に係るフォトマスクブランクの断面図である。

【図2】

同フォトマスクの断面図である。

【図3】

フォトマスクの製造方法を示した説明図であり、(A) はレジスト膜を形成した状態、(B) はレジスト膜をパターニングした状態、(C) はドライエッチング又はウェットエッチングを行った状態、(D) はレジスト膜を除去した状態の概略図である。

【符号の説明】

1 11 透光性基板

2 12 遮光膜

3 13 反射防止膜

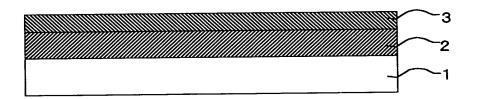
14 レジスト膜



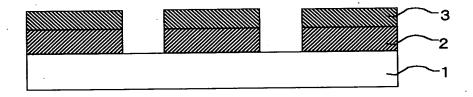
【書類名】

図面

【図1】

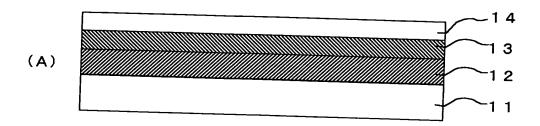


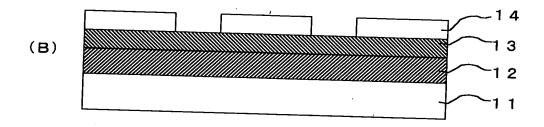
【図2】

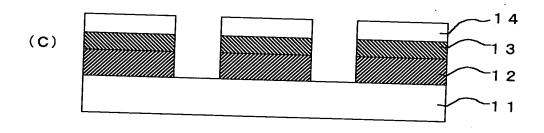


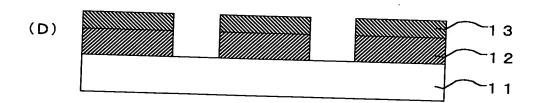


【図3】











【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 透光性基板上に少なくとも一層のクロム系遮光膜と少なくとも一層のクロム系反射防止膜とを有するフォトマスクブランクにおいて、前記遮光膜及び反射防止膜が酸素、窒素、炭素を含むクロム系膜から形成されており、かつ炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かって段階的に又は連続的に低下させてなることを特徴とするフォトマスクブランク。

【効果】 本発明によれば、容易にエッチング速度を制御でき、垂直な断面形状を与えるフォトマスクブランクを得ることができ、かつ膜質が均一な高品質なフォトマスクブランクス及びフォトマスクが得られ、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に対応することができる。

【選択図】 図1



出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社